ZUR KENNTNISS

DER

XYLIDINVERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER

GEORG-AUGUSTS-UNIVERSITÄT ZU GÖTTINGEN

VON

GUSTAV STRUCK

AUS BUER.

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIVERS.-BUCHDR. VON E. A. HUTH.

1874.

MEINEN ELTERN

IN DANKBARER VEREHRUNG

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0063

Ich ergreife hier mit Freuden die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Hübner, für die freundliche Unterstützung, welche er mir bei vorliegender Arbeit zu Theil werden liess, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Acetxylidin.

$C_6H_3(CH_3)_2NHCOCH_3$.

Verschiedene Chemiker haben sich in den letzten Jahren mit dieser Verbindung beschäftigt, aber sehr verschiedene Resultate, namentlich was den Schmelzpunkt anbelangt, erhalten.

Da ich die Verbindung als Ausgangspunkt zu einer Untersuchung benutzen wollte, so wurde es daher nöthig, dieselbe einer genaueren Prüfung zu unterziehen.

Die Bereitungsweise des Acetxylidins ist von Allen gleichartig befolgt, welche darauf hinausläuft, dass Xylidin mit Eisessig erhitzt wird. Der Grund der Verschiedenheit der erhaltenen Verbindungen liegt wahrscheinlich darin, dass Gemische von Xylidinen zur Darstellung angewandt sind.

Genz (Berichte der deutschen chem. Ges. zu Berlin 1869, S. 686) wandte das, durch fractionirte Destillation, aus hochsiedendem Anilinöl erhaltene, bei 212—213° C. siedende Xylidin zur Darstellung des Acetxylidin an. Er erhielt so nach öfterem Umkrystallisiren blendend weisse, farblose, zolllange Nadeln, die bei 112—113° C. schmelzen und sich in Alkohol und Aether mit Leichtigkeit lösen.

Tawildarow (Jahresbericht 1870, S. 634) erhielt ein Xylidin, welches er als β-Xylidin bezeichnet, dadurch, dass er aus dem Isoxylol das Dinitroisoxylol und Amidonitroisoxylol darstellte, welches letztere er in eine Diazoverbindung und diese in ein neues Nitroxylol ver-

wandelte. Dieses Nitroxylol führte er durch freiwerdenden Wasserstoff in das Xylidin über. Durch Erhitzen des Xylidins mit Eisessig stellte er das Acetylderivat, welches einen Schmelzpunkt bei 123° C. zeigte, dar.

Ich stellte das Acetxylidin, da es mir als Ausgangspunkt meiner Arbeit diente, in grösserer Menge dar.

Um zunächst das Xylidin darzustellen, wurde die von Beilstein und Kreusler (Jahresbericht 1866, S. 357) angegebene Methode, nur mit dem Unterschiede befolgt, dass das Nitroxylol nicht einer genaueren Fraction unterworfen wurde.

Xylol, welches einen Siedepunkt bei 138—140° C. besass, wurde in einen geräumigen, mit Eis umgebenen Kolben gegeben und nun tropfenweise eine berechnete Menge rauchender Salpetersäure hinzugefügt. Anfangs wurde auf 1 Mol. Xylol 1 Mol. Salpetersäure genommen. Es gab aber eine so geringe Ausbeute an Nitroxylol, dass später stets 2 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Xylol verbraucht wurden. Im Anfange fand keine sehr starke Reaction statt, welche sich jedoch zusehends verstärkte, so dass, um nicht bedeutende Mengen eines Dinitrokörpers zu erhalten, behutsam verfahren werden musste. Das so erhaltene Nitroxylol war noch stets mit freiem Xylol vermischt. Um zunächst die überschüssige Säure zu entfernen, wurde so lange mit Wasser ausgewaschen, bis nur noch eine ganz schwach saure Reaction wahrgenommen wurde. Das Wasser wurde so viel als möglich von dem Gemisch getrennt und letzteres längere Zeit mit Zinn und Salzsäure behandelt. Es entstand eine schöne krystallinische Doppelverbindung, welche in Wasser gelöst und mit Natronhydrat im Ueberschuss versetzt wurde. Mit Wasserdämpfen aus einer kupfernen Blase überdestillirt, schied sich die Basis als ein etwas röthlich gefärbtes Oel ab, welches noch mit Xylol

verunreinigt war. Um letzteres vollständig vom Xylidin zu trennen, wurde mit etwas Salzsäure im Ueberschuss versetzt und längere Zeit gekocht. Alles Xylol verdampft bis auf einen kleinen Theil, welcher leicht durch Filtriren, durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter, getrennt werden kann. Das Filtrat des salzsauren Xylidins wurde wiederum mit Natronhydrat versetzt und nochmals der Destillation unterworfen. Es wurde so ein viel helleres, etwas gelblich gefärbtes Oel erhalten, welches möglichst vom Wasser befreit wurde.

Gleiche Volumina dieses so erhaltenen Xylidins und Eisessig wurden einige Tage in einem, mit aufrecht stehendem Kühler verbundenen Kolben, erhitzt. Beim Erkalten war die Verbindung zwei Mal zu einer krystallischen Masse erstarrt, während meistens nur eine syrupartige Masse erhalten wurde. Der Grund des Erstarrens scheint nur von der Temperatur abhängig zu sein. Das Acetxylidin wurde nun längere Zeit mit Wasser gekocht, wobei der grösste Theil gelöst, ein kleiner Theil jedoch als Oel, welches in Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich ist, zurückblieb und leicht durch Filtriren getrennt werden konnte. Durch häufiges Umkrystallisiren aus Wasser wurde schliesslich eine in farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten, welche einen ganz constanten Schmelzpunkt bei 127—128° C. zeigte. In 100 Theilen Wasser lösen sich bei 17° C. 2,67 Theile und ist die Verbindung in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich.

Das beim Auflösen des Acetxylidins zurückbleibende Oel wurde in Alkohol gelöst. Nach einiger Zeit hatten sich aus dieser Lösung Krystalle abgeschieden, welche so viel als möglich von dem noch anhängenden Oele durch Pressen zwischen Fliesspapier getrennt und in Chloroform gelöst wurden. Es schieden sich grosse

Blätter ab, welche, aus Wasser krystallisirt, vierseitige Säulen bildeten. Sie sind ebenfalls in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich. 100 Theile Wasser lösen bei 17° C. 2,36 Theile. Der Schmelzpunkt liegt bei 123—124° C.

Ob diese zweite in sehr geringer Menge erhaltene Acetverbindung von der ersten verschieden ist, oder ob die geringen Unterschiede, die sie von der ersten Verbindung unterscheiden, nicht nur durch eine sehr geringe Verunreinigung hervorgerufen werden, müssen spätere Versuche entscheiden.

Beachtet man den Schmelzpunkt, welchen Tawildarow für sein Acetxylidin erhielt, so ist man verleitet anzunehmen, dass diese zweite Verbindung diejenige ist, welche dieser Chemiker untersucht hat.

Als Unterschied bei den Analysen will ich erstere Verbindung mit α, letztere mit β benennen.

α-Acetxylidin, Schmelzpunkt 127—128° C.

Verbrennung.

0,1347 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale 0,3662 Grm. CO_2 = 0,0998 Grm. C, entsprechend 74,08 Proc. und 0,1091 Grm. H_2O = 0,0121 Grm. H, entsprechend 8,98 Proc.

β-Acetxylidin, Schmelzpunkt 123—124° C.

Verbrennung.

0,0629 Grm. Substanz gaben 0,1688 Grm. CO_2 = 0,04603 Grm. C, entsprechend 73,19 Proc. und 0,0465 Grm. H_2O = 0,00516 Grm. H, entsprechend 8,20 Proc.

			Berechnet	Gefunden
C^{10}	120	73,62 %	α-Salz 74,08 %	β-S. 73,19 %
H^{13}	13	7,98 „	8,98 „	8,20 „
N	14	8,59 „	—	—
O	16	9,81 „	—	—
	163	100,00		

Es scheint demnach, als hätte ich hier 2 isomere Acetxylidine abgeschieden. Die eine Verbindung trat aber in so geringer Menge auf, dass ich sie nicht näher untersuchen konnte und daher nicht ganz sicher angeben kann, ob sie auch vollständig rein war.

Zunächst wurde aus der bei 127—128° C. schmelzenden Acetverbindung das Xylidin durch Behandeln mit Natronlauge abgeschieden.

Da die verschiedenen Xylidine noch wenig erforscht, so gebe ich neben dem Schmelzpunkt der zugehörigen Acetverbindung auch die Beschreibung einiger Salze dieser Basis an, um dieselbe scharf zu kennzeichnen, muss mich aber leider wesentlich auf das α-Xylidin beschränken.

Deumelandt (Ann. d. Chem. Bd. 144, S. 273) hat eine Abhandlung über Xylidin und einige Salze desselben veröffentlicht, die in dieser Abhandlung beschriebenen Salze stimmen nicht so ganz mit meinen Salzen überein. Ich werde daher auf D. Angaben bei den einzelnen Salzen zurückkommen.

Die Schmelzpunkte der Acetverbindungen des Xylidins von Genz und Tawildarow lassen es vorläufig nicht wahrscheinlich erscheinen, dass diese Chemiker diese mit α-Xylidin bezeichnete Basis untersucht haben.

Salzsaures α-Xylidin.

$C_6H_3(CH_3)_2NH_2 . HCl$.

Deumelandt erhielt dieses Salz durch Zerlegen des

Doppelsalzes von salzsaurem Xylidin und Zinnchlorür mittelst Schwefelwasserstoff. Er erhielt so beim raschen Abkühlen seiner wässerigen Lösung ein, in feinen Nadeln, beim langsamen Abkühlen, in breiten, durchsichtigen Blättchen krystallisirendes Salz. Er vermuthet Krystallwasser.

Ich erhielt das salzsaure Salz durch Lösen des aus α-Acetxylidin abgeschiedenen Xylidins in Salzsäure.

Das Salz krystallisirt aus stark saurer Lösung in schönen, etwas gelblich gefärbten Blättchen ohne Krystallwasser; es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Chlorbestimmung.

0,4218 Grm. lufttrocknes Salz gaben beim Fällen mit salpetersaurem Silber 0,3844 Grm. AgCl = 0,0950 Grm. Chlor, entsprechend 22,52 Proc.

		Berechnet		Gefunden
$C_6H_3(CH_3)NH_2 . H$	122	77,46 %	—
	Cl	35,5	22,54 „	22,52 %
		157,5	100,00	

Salpetersaures α-Xylidin.

$C_6H_3(CH_3)_2NH_2 . HNO_3$.

Deumelandt giebt an, dass dieses Salz in weissen, seideglänzenden Blättchen krystallisirt und in heissem Wasser leichter löslich ist als in kaltem.

Das Salz, welches ich erhielt, wurde durch Auflösen des Xylidins in verdünnter Salpetersäure dargestellt.

Aus der Lösung wurde eine schöne, etwas röthlich gefärbte, in Blättchen krystallisirende, nicht seideglänzende Verbindung erhalten, welche sowohl in Wasser als auch in Alkohol sehr leicht löslich war.

Stickstoffbestimmung.

0,4784 Grm. über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben mit viel feinem Kupferoxyd verrieben und bei Vorlegen von gekörntem Kupfer, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 20° C. und 750 Mm. Barometerhöhe 56,5 CC. N = 0,0743941 Grm. N, entsprechend 15,80 Proc.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	52,18 Proc.	—
H^{12}	12	6,52 „	—
N^2	28	15,22 „	15,80 Proc.
O^3	48	26,08 „	—
	184	100,00	

Schwefelsaures α-Xylidin.

$$\begin{matrix} C_6H_3(CH_3)_2NH_2 \\ C_6H_3(CH_3)_2NH_2 \end{matrix} H_2SO_4.$$

Das nach Deumelandt erhaltene Salz krystallisirt in röthlich gefärbten Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

Ich stellte dieses Salz auf die Weise dar, dass Xylidin zu verdünnter kochender Schwefelsäure gesetzt wurde und zwar so, dass Xylidin etwas im Ueberschuss vorhanden war. Nach dem Filtriren und Eindampfen der Lösung schieden sich etwas gelb gefärbte, monokline Säulen aus, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich waren.

Schwefelbestimmung.

0,2175 Grm. lufttrockener Substanz gaben beim Fällen mit Chlorbarium 0,1482 Grm. $BaSO_4$ = 0,0203 Grm. Schwefel, entsprechend 9,35 Proc.

	Berechnet		Gefunden
C^{16}	192	56,48 Proc.	—
H^{24}	24	7,06 „	—
N^2	28	8,24 „	—
S	32	9,42 „	9,35 Proc.
O^4	64	18,80 „	—
	340	100,00	

Oxalsaures α-Xylidin.

$$C_6H_3(CH_3)_2NH_2 \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}.$$

Deumelandt erwähnt nur, dass dieses Salz dem salpetersauren sehr ähnlich sei.

Durch Lösen des Xylidins in verdünnter Oxalsäure wurde dieses Salz beim langsamen Verdunsten über H_2SO_4 in prachtvollen, rhomboëdrischen Krystallen erhalten, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind.

0,2096 Grm. lufttrockener Substanz gaben beim Fällen mit Chlorcalcium und nachherigem Glühen 0,0532 Grm. CaO, entsprechend 42,23 Proc. Oxalsäure.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_3(CH_3)_2NH_2$	121	57,34 Proc.	—
HOOC—COOH	90	42,66 „	42,23 Proc.
	211	100,00	

Die Unveränderlickeiten der gut ausgebildeten Krystalle beim Umkrystallisiren und der unveränderliche Schmelzpunkt (nach 3 Krystallisationen) bot die Sicherheit, dass ich hier ein reines Xylidin abgeschieden hatte.

β-Xylidin (?).

Da ich nur wenig β-Acetxylidin erhalten hatte und daraus noch weniger Xylidin erhielt, so war es mir leider nur möglich ein Salz darzustellen.

Salzsaures β-Xylidin.

$C_6H_3(CH_3)_2NH_2 . HCl$.

Genau erhalten wir das isomere salzsaure Salz. Es krystallisirt ebenfalls in Blättchen, welche auch in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind.

Leider hatte ich nicht Salz genug, um eine Löslichkeitsbestimmung zu machen, um so dieses Salz mit dem anderen besser vergleichen zu können.

Chlorbestimmung.

0,2541 Grm. lufttrockner Substanz gaben 0,2336 Grm. AgCl = 0,0577 Grm. Chlor, entsprechend 22,70 Proc.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_3(CH_3)_2NH_2H$	122	77,46 Proc.	—
Cl	35,5	22,54 „	22,70 Proc.
	157,5	100,00	

Acetxylidine.

		Genz.	Tawildarow.
α-Acetxylidin. $C_6H_3(CH_3)_2NHCH_3CO$.	**β-Acetxylidin.**	**Acetxylidin.**	**Acetxylidin.**
Farblose Nadeln.	Vierseitige Säulen.	Blendend weisse, zolllange Nadeln.	
Schmelzp. 127—128° C.	Schmlzp. bei 123—124° C.	Schmelzp. 112—113° C.	Schmlzp. bei 123° C.
In 100 Thl. H_2O lösen sich bei 17° C. 2,67 Thl.	In 100 Thl. H_2O lösen sich bei 17° C. 2,36 Thl.		

Salze des Xylidins.

		Deumelandt.
Salzsaures α-Xylidin. $C_6H_3(CH_3)_2NH_2.HCl$. Etwas gelblich gefärbte Blättchen, in H_2O und Alkohol sehr leicht löslich. Ohne Krystallwasser.	**Salzsaures β-Xylidin.** $C_6H_3(CH_3)_2NH_2HCl$. Gelblich gefärbte Blättchen, in H_2O und Alkohol sehr leicht löslich. Ohne Krystallwasser.	**Salzsaures Xylidin.** Breite, durchsichtige Blättchen. Er vermuthet Krystallwasser.
Salpetersaures α-Xylidin. $C_6H_3(CH_3)_2NH_2.HNO_3$. Röthlich gefärbte Blättchen, in HO_2 und Alkohol sehr leicht löslich.		**Salpetersaures Xylidin.** Weisse, seideglänzende Blättchen, in heissem H_2O leichter löslich als in kaltem.
Schwefelsaures α-Xylidin. $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ H_2SO_4. Gelblich gefärbte monokline Säulen, in H_2O u. Alkohol sehr leicht löslich.		**Schwefelsaures Xylidin.** Röthlich gefärbte Nadeln, in H_2O sehr leicht löslich.
Oxalsaures α-Xylidin. $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ COOH / COOH. Prachtvolle rhomboëdrische Krystalle, in H_2O und Alkohol leicht löslich.		**Oxalsaures Xylidin.** Dem salpetersauren Salz sehr ähnlich.

Nitroacetxylidin.

$C_6H_2NO_2(CH_3)_2NH.CH_3CO.$

Das Nitroacetxylidin wurde durch Nitriren des bei 127—128° C. schmelzenden Acetxylidins dargestellt.

Damit nicht eine tiefergreifende Zersetzung eintrat, wurde das Acetxylidin mit so viel Eisessig versetzt, als eben zur Lösung erforderlich war. Aus einer Bürette wurde nun tropfenweise eine genau berechnete Menge rauchender Salpetersäure, gemischt mit einem gleichen Volum Eisessig, hinzufliessen gelassen. Die Reaction fand erst ganz allmälig statt und war erst am dritten Tage beendet. Die Flüssigkeit war tief gelb gefärbt und wenn die Lösung nicht zu verdünnt, schied sich die Verbindung theilweise in derben Massen ab.

Da die Basis in Wasser fast unlöslich ist, so gab mir dieses ein sehr gutes Mittel an die Hand, um die Basis fast vollständig zu reinigen. Es entstand beim Fällen mit Wasser ein gelber, flockiger Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Aus dieser Lösung schieden sich prachtvolle, etwas gelblich gefärbte Octaëder ab, welche in Wasser sehr schwer, dagegen in Alkohol sehr leicht löslich waren und einen Schmelzpunkt bei 173—174° C. zeigten.

Verbrennung.

0,4095 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen 0,8700 Grm. CO_2 = 0,2373 Grm. C, entsprechend 57,92 Proc. und 0,2274 Grm. H_2O = 0,0252 Grm. H, entsprechend 6,15 Proc.

Stickstoffbestimmung. (Nach Dumas.)

0,2628 Grm. Substanz lieferten bei 16° C. und 753 MM. Barometerhöhe 31,5 CC. N = 0,036357 Grm. N, entsprechend 13,83 Proc.

	Berechnet		Gefunden
C^{10}	120	57,69 Proc.	57,92 Proc.
H^{12}	12	5,77 „	6,15 „
N^2	28	13,46 „	13,83 „
O^3	48	23,08 „	—
	208	100,00	

Nitroamidoxylol.

$C_6H_2NO_2(CH_3)_2NH_2$.

Fittig, Ahrens und Mattheides (Jahresbericht 1867, S. 693) erhielten bei den vergleichenden Untersuchungen des Xylols des Steinkohlentheers und des Methyltoluols zwei Nitroamidoverbindungen dadurch, dass sie die Dinitroverbindungen darstellten, und hierauf durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Lösung des Dinitroxylols in weingeistigem Ammoniak die Nitroamidoverbindungen erhielten.

Das Nitroamidoxylol des Steinkohlentheers soll nach ihnen aus Wasser und Alkohol beim Erkalten in orangerothen Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten aus letzterem in gut ausgebildeten, wie es schien monoklinometrischen Krystallen krystallisiren, welche bei 123° C. schmelzen und kaum in kaltem Wasser, schwer in heissem, leicht in siedendem Alkohol löslich sein sollen.

Beim Nitriren des Methyltoluols aus Bromtoluol entstanden zwei isomere Verbindungen, welche durch fractionirte Krystallisation getrennt wurden, von denen sie die eine als α-Dinitromethyltoluol, die andere als β-Dinitromethyltoluol bezeichneten.

Aus diesem α-Dinitromethyltoluol nun erhielten sie auf dieselbe Weise, wie oben angegeben, das Nitroamidomethyltoluol und geben an, dass dasselbe aus Alkohol in langen, goldgelben Nadeln, die bei 96° C. schmelzen, krystallisire und sich schwer in Wasser, leicht aber in Alkohol löse.

Aus dem β-Dinitromethyltoluol stellten sie keine Nitroamidoverbindung dar.

E. Luhmann (Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 144, S. 275) erhielt auf angeführte Weise aus dem Dinitroxylol das Nitroamidoxylol. Aus alkoholischer Lösung soll diese Verbindung in langen, goldgelben Nadeln krystallisiren, welche bei 130° C. schmelzen.

Die Verbindung, welche ich erhielt, wurde durch Kochen des eben beschriebenen Nitroacetxylidins mit Kalihydrat erhalten.

Da die Acetylgruppe mittelst sehr verdünnter Kalilauge nicht leicht zu entfernen ist, so wurde das Nitroacetxylidin längere Zeit mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung in einem, mit aufrechtstehendem Kühler verbundenen Kolben erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit viel Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen. Mit den Wasserdämpfen ging die Basis fast ganz rein über und bildete so kleine, nadelförmige Krystalle, welche gesammelt und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Es wurden aus dieser Lösung schöne goldgelb gefärbte Nadeln erhalten, welche einen Schmelzpunkt bei 69—70° C. zeigt.

Verbrennung.

0,2032 Grm. Substanz gaben 0,1263 Grm. H_2O = 0,01403 Grm. H, entsprechend 6,90 Proc. und 0,4325 Grm. CO_2 = 0,1179 Grm. C, entsprechend 58,02 Proc.

Stickstoffbestimmung.

0,1914 Grm. Substanz gaben bei 24° C. und 752 MM. Barometerhöhe 30,5 CC. N = 0,033804 Grm. N, entsprechend 17,66 Proc.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	57,83 Proc.	58,02 Proc.
H^{10}	10	6,03 „	6,90 „
N^2	28	16,87 „	17,66 „
O^2	32	19,27 „	— „
	166	100,00	

Nitroamidoxylole.

	Fittig, Ahrens und Mattheides.	E. Luhmann.
Nitroamidoxylol. Goldgelb gefärbte Nadeln. Schmelzp. bei 69—70° C	**Nitroamidoxylol.** Orangerothe Nadeln u. monoklinometrische Krystalle. Schmelzp. bei 123° C.	**Nitroamidoxylol.** Goldgelbe Nadeln. Schmelzp. bei 130° C.
Nitroamidomethyltoluol.	**Nitroamidomethyltoluol.** Goldgelbe Nadeln. Schmelzp. bei 96° C.	**Nitroamidomethyltoluol.**

Da die Ausgangspunkte, von welchen Fittig und Luhmann ausgingen, nicht einheitliche Verbindungen

waren, so kann man nicht angeben, von welchem Xylidin ihre Verbindungen abstammen.

Diamidoxylol.

$C_6H_2NH_2(CH_3)_2NH_2$.

Fittig, Ahrens und Mattheides (Jahresbericht 1867, S. 693) erhielten diese Verbindung beim Kochen des Dinitroxylols mit Zinn und Salzsäure. Das nach Entfernen des Zinns beim Verdunsten krystallisirende salzsaure Salz lieferte durch Erhitzen mit Aetzkalk eine, in feinen Nadeln sublimirende, bei 152° C. schmelzende Basis.

E. Luhmann (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 144, S. 257) erhielt die Verbindung auf dieselbe Weise, hat den Schmelzpunkt jedoch nicht angegeben.

Ich stellte das Diamidoxylol auf die Weise dar, dass ich mein Nitroamidoxylol mit Zinn und Salzsäure behandelte. Es bildete sich zunächst ein Doppelsalz, welches mit Natronhydrat versetzt, der Destillation unterworfen wurde. Es ging eine, etwas gelblich gefärbte, stark laugenhaft riechende Flüssigkeit über, welche mit Schwefelsäure versetzt, auf dem Wasserbade eingedampft wurde. Aus der concentrirten Lösung schieden sich auf Zusatz von Ammoniak stark braun gefärbte Flocken ab, welche, unter dem Mikroskop besehen, sechsseitige Säulen bildeten, deren Schmelzpunkt nicht genau bestimmt werden konnte.

Schwefelsaures Diamidoxylol.

$C_6H_2NH_2(CH_3)_2NH_2 . H_2SO_4$.

Fittig, Ahrens und Mattheides (Jahresb. 1867, S. 693) geben an, dass das schwefelsaure Salz ($C_8H_{12}N_2 . SH_2O_4$) ein in Alkohol sehr schwer lösliches Pulver sei.

Ich konnte im Anfange dieses Salz nicht erhalten. Nach vielen Versuchen wurde es dadurch erhalten, dass die schwefelsaure Lösung sehr weit eingedampft wurde. Auf Zusatz von absolutem Alkohol schieden sich, freilich nur in sehr geringer Menge, schöne, etwas röthlich gefärbte, perlmutterglänzende Blättchen ab, welche in Wasser ziemlich leicht, in absolutem Alkohol fast unlöslich waren. Aus der Mutterlauge erhielt ich nur noch sehr wenig Salz, da sich die Verbindung zu zersetzen scheint.

Eine genaue C- und H-Bestimmung war bei diesem Salz nicht auszuführen, da stets zu wenig erhalten wurde, trotzdem dass das Salz den Dämpfen der rauchenden Salpetersäure ausgesetzt, ja sogar mit dieser übergossen und endlich im Sauerstoffgasstrome verbrannt wurde.

Schwefelbestimmung.

I. 0,5384 Grm. Substanz gaben 0,5422 Grm. schwefelsaures Barium = 0,0748 Grm. Schwefel, entsprechend 13,89 Proc.

II. 0,6480 Grm. Substanz gaben 0,6495 $BaSO_4$ = 0,0892 Grm. Schwefel, entsprechend 13,76 Proc.

III. Zum Beweis, dass keine Sulfurylgruppe eingetreten, da nach der Verbrennung der C- und H-Gehalt annähernd mit der Formel einer Sulfosäure stimmte, wurden 0,2668 Grm. Substanz längere Zeit in einer verschlossenen Röhre mit rauchender Salpetersäure erhitzt, dann die Salpetersäure ziemlich verjagt und mit Chlorbarium gefällt. Es wurden so 0,2783 Grm. $BaSO_4$ = 0,0382 Grm. S erhalten, welche 14,31 Proc. entsprechen.

Stickstoffbestimmung.

0,3386 Grm. Substanz gaben bei 2° C. und 747 MM.

Barometerhöhe 35 CC. N = 0,042586 Grm. N, entsprechend 12,28 Proc.

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
C^8	96	41,02 %	—	—	—
H^{14}	14	5,99 „	—	—	—
N^2	28	11,96 „	12,28 %	—	—
O^4	64	27,35 „	—	—	—
S	32	13,68 „	13,81 „	13,76 %	14,31 %
	234	100,00			

Salzsaures Diamidoxylol.

$C_6H_2NH_2(CH_3)_2NH_2.HCl$.

Nach Fittigs, Ahrens und Mattheides Angaben (Jahresber. 1867, S. 693) soll ihr Salz aus der mit concentrirter Salzsäure versetzten wässerigen Lösung in monoklinen Prismen krystallisiren und die Formel $C_8H_8(NH_2)_2.2HCl$ besitzen.

Durch Versetzen der auf oben beschriebene Weise erhaltenen Basis mit Salzsäure konnte das Salz trotz vieler Versuche nicht erhalten werden. Es wurde dadurch erhalten, dass das Zinndoppelsalz nicht mit Natronlauge behandelt wurde, sondern dass das Zinn aus der nicht zu salzsauren Lösung mittelst Schwefelwasserstoff gefällt, noch einige Zeit digerirt, dann abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft wurde.

Da ich früher aus dem auf erste Weise dargestellten Diamidoxylol kein salzsaures Salz erhalten konnte, so lag die Vermuthung nahe, dass es vielleicht noch mit Zinn verunreinigt sei. Eine Untersuchung zeigte jedoch die nur geringe Menge von $^4/_{10}$ Proc. an. Es wurde daher nochmals H_2S eingeleitet, wieder abfiltrirt und eingedampft. Aus dieser Lösung schied sich das

Salz in weissen Nadeln ab, welche in Wasser sehr leicht löslich waren.

Chlorbestimmung.

0,2312 Grm. Substanz gaben beim Fällen mit salpetersaurem Silber 0,1923 Grm. AgCl = 0,0472 Grm. Chlor, entsprechend 20,41 Proc.

		Berechnet		Gefunden
$C_6H_2NH_2(CH_3)_2NH_2 . H$	137	79,43 Proc.	—
Cl	35,5	20,57 „	20,41 Proc.
	172,5	100,00	

Ich werde später noch ein schwefelsaures Diamidoxylol, erhalten durch Einwirken von Wasserstoff auf Bromnitroacetxylidin, genauer beschreiben. Dasselbe krystallisirte in feinen, etwas röthlich gefärbten Nadeln.

Diamidoxylole.

		Fittig, Ahrens und Mattheides.	E. Luhmann.
Diamidoxylol. $C_6H_3(CH_3)_2(NH_2)_2$. Sechsseitige Säulen.		**Diamidoxylol.** Feine Nadeln. Schmelzpunkt 152° C.	**Diamidoxylol.** Krystallform nicht angegeben.
I. Schwefels. Diamidoxylol. $C_6H_2NH_2(CH_3)_2NH_2 . H_2 . SO_4$. Röthlich gefärbte, perlmutterglänzende Blättchen, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.	**II. Schwefels. Diamidoxylol.** Röthlich gefärbte Nadeln, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.	**Schwefels. Diamidoxylol.** $C_8H_{12}N_2SH_2O_4$. Ein in Alkohol sehr schwer lösliches Pulver.	
Salzsaures Diamidoxylol. $C_6H_2NH_2(CH_3)_2NH_2 . HCl$. Monokline Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich.	**Salzsaures Diamidoxylol.** Nicht dargestellt.	**Salzsaures Diamidoxylol.** $C_8H_8(NH_2)_2 . 2HCl$. Weisse Nadeln.	

Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitroamidoxylol und Diamidoxylol.

Wie ich oben schon erwähnte, stellte Tawildarow (Jahresber. 1870, S. 634) aus Nitroamidoisoxylol durch Behandeln mit salpetriger Säure eine Diazoverbindung dar und gelangte durch deren Zersetzung mit Wasser zu einem neuen Nitroxylol.

Auch ich stellte, um aus dem Nitroamidoxylol zu dem Nitroxylol zu gelangen, verschiedene Versuche, freilich nur mit kleinen Quantitäten, an. Es zeigte sich jedoch, dass diese Verbindung sehr schwer zersetzbar war. Trotz mannigfaltigster Behandlungen mit salpetriger Säure, entwickelt aus arseniger Säure und Salpetersäure, oder aber auch durch directes Einwirken von salpetrigsaurem Kali auf eine salzsaure Lösung des Nitroamidoxylols, fand keine Umwandlung statt. Bei der Behandlung mit salpetrigsaurem Kali entstand ein Niederschlag und die Flüssigkeit wurde tief kirschroth gefärbt. Letztere wurde abfiltrirt, der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und beide Laugen auf dem Wasserbade eingedampft. Aus der ziemlich weit eingeengten Lauge schieden sich nach dem Erkalten prachtvolle Krystalle ab, welche jedoch dem Nitroamidoxylol durchaus glichen und auch denselben Schmelzpunkt zeigten.

Da es mir auf diese Weise nicht gelang, ein Nitroxylol zu bekommen, so stellte ich noch einige Versuche mit dem salzsauren Diamidoxylol an.

Hollemann (Zeitschrift f. Chemie 1865, S. 556) erhielt durch Einwirken von salpetriger Säure auf salzsaures Diamidoxylol einen gelben öligen Körper, der mit der Zeit fest wurde. Die alkoholische Lösung schied das Oel wieder aus, welches in Salzsäure unlöslich und

unverändert blieb, in Schwefelsäure aber leicht löslich war.

Ich erhielt, nachdem das salzsaure Diamidoxylol wie oben mit salpetrigsaurem Kali behandelt worden war, beim Eindampfen der alkoholischen Lösung ein Gemisch von Salz und Harz. Ob hierbei eine Nitroverbindung oder irgend ein anderes Product entstanden, konnte wegen der geringen Menge nicht untersucht werden und müssen spätere Untersuchungen darüber Auskunft geben.

Bromacetxylidin.

$C_6H_2Br(CH_3)_2NH.CH_3CO.$

Genz (Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1869, S. 686) stellte ein Acetmonobromxylidid dar. Er wandte das dazu oben schon erwähnte, bei 212—213° C. schmelzende Acetxylidin an. Er bemerkt, dass wenn eine gesättigte wässerige Lösung von Acetxylidid mit Bromwasser so lange geschüttelt werde, bis die Flüssigkeit eine dauernd gelbe Farbe behielte, so schiede sich ein röthlicher Niederschlag, vorzugsweise aus unreinem Acetmonobromxylidid bestehend, aus, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden könnte und in weissen Nadeln krystallisire. Der Schmelzpunkt wird von ihm nicht angegeben.

Ich erhielt das Bromacetxylidin dadurch, dass ein Theil Acetxylidin (Schmelzpunkt bei 127—128° C.) in etwa 3 Theile Eisessig gelöst und dann mit einer theoretisch berechneten Menge Brom, mit gleichem Volum Eisessig verdünnt, nach und nach in Berührung gebracht wurde.

Nachdem dieses Gemisch noch über Nacht stehen gelassen, wurde mit viel Wasser verdünnt. Es war hierzu eine bedeutende Menge Wassers erforderlich, da

die Verbindung in concentrirter bromwasserstoffsaurer Lösung löslich zu sein scheint.

Der Niederschlag wurde gesammelt, gut ausgewaschen, in Alkohol gelöst und zur Krystallisation gebracht. Aus dieser Lösung krystallisirte das Bromacetxylidin in weissen, seideglänzenden Nadeln, welche in Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht löslich sind und bei 142—143° C. schmelzen.

Brombestimmung.

0,4657 Grm. Substanz gaben mit Aetzkalk verbrannt, in Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt 0,3656 Grm. AgBr = 0,1555 Grm. Brom, entsprechend 33,39 Proc.

Stickstoffbestimmung.

0,3275 Grm. Substanz gaben bei 12° C. und 751 MM. Barometerhöhe 18 CC. N = 0,0200904 Grm. N, entsprechend 6,10 Proc.

	Berechnet			Gefunden
C^{10}	120	49,59	Proc.	—
H^{12}	12	4,95	„	—
N	14	5,79	„	6,10 Proc.
O	16	6,61	„	—
Br	80	33,06	„	33,39 „
	242	100,00		

Bromxylidin.

$C_6H_2Br(CH_3)_2NH_2$.

Genz (Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1869, S. 687) erwähnt nur, dass er aus dem Acetmonobromxylidid das bromirte Xylidin erhalten habe, giebt aber keine Beschreibung des Salzes an.

Diese Verbindung wurde von mir aus dem Bromacetxylidin durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilösung erhalten.

Nach zweitägigem Kochen wurde der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt und, um das Bromxylidin abzuscheiden, etwas Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt, filtrirt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Beim Lösen in kaltem Wasser wurden nur das salzsaure Bromxylidin und die Kalisalze aufgenommen, während Bromacetxylidin und andere Verunreinigungen zurückblieben. Die filtrirte Lösung wurde mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, nochmals in Salzsäure gelöst und wieder mit Ammoniak ausgefällt.

Der entstandene Niederschlag war aus farblosen, mikroskopisch kleinen Blättchen zusammengesetzt, welche in Wasser sehr schwer, in Alkohol dagegen sehr leicht löslich waren.

Aus letzterer Lösung schieden sich auf Zusatz von viel Wasser prachtvolle, perlmutterglänzende Krystalle ab, welche einen Schmelzpunkt bei 96—97° C. zeigten.

Brombestimmung.

0,1800 Grm. Substanz gaben 0,1787 Grm. AgBr = 0,0760 Grm. Brom, entsprechend 40,41 Proc.

Verbrennung.

0,1770 Grm. Substanz gaben 0,0908 Grm. H_2O = 0,0100 Grm. H, entsprechend 5,67 Proc. und 0,3109 Grm. CO_2 = 0,08479 Grm. C, entsprechend 47,71 Proc.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	48 Proc.	47,72 Proc.
H^{10}	10	5 „	5,67 „
N	14	7 „	—
Br	80	40 „	40,41 „
	200	100,00	

Dass die Brombestimmung etwas zu hoch ausfiel, beruht darauf, dass ich unbewusst zum Lösen des Aetzkalks etwas chlorhaltige Salpetersäure angewandt hatte. Wegen Mangel an Salz konnte ich die Bestimmung nicht noch einmal machen.

Das Bromxylidin giebt mit Säuren sehr schöne Salze, von denen ich einige genauer charakterisiren will.

Schwefelsaures Bromxylidin.

$(C_6H_2Br(CH_3)_2NH_2)_2H_2SO_4$.

Dieses schöne, in Blättchen krystallisirende Salz wurde durch Auflösen des Bromxylidins in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es ist in Wasser sehr schwer löslich, so dass es schon, wenn die Lösung nicht sehr verdünnt, auf dem Filter auskrystallisirt. Dadurch, dass die noch heisse Lösung in ein Gefäss, welches Wasser von gleicher Temperatur enthielt, gestellt, wurden grosse Blättchen erhalten, welche in Alkohol leichter als in H_2O löslich waren.

Schwefelbestimmung.,

0,3669 Grm. Substanz gaben 0,1769 Grm. $BaSO_4$ = 0,0242 Grm. Schwefel, entsprechend 6,62 Proc.

		Berechnet		Gefunden
$(C_6H_2Br(CH_3)_2NH_2)_2 . HO_4$	466	93,56 %		—
S	32	6,44 „		6,59 %
	498	100,00		

Salzsaures Bromxylidin.

$C_6H_2Br(CH_3)_2NH_2 . HCl.$

Erhalten durch Lösen des Bromxylidins in verdünnter Salzsäure.

Dieses Salz ist viel leichter in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in weissen, seideglänzenden Nadeln, welche sich büschelnweise gehäuft anlagern.

Chlorbestimmung.

0,3076 Grm. Substanz gaben 0,1882 Grm. AgCl = 0,04655 Grm. Chlor, entsprechend 15,13 Proc.

		Berechnet		Gefunden
$C_6H_2Br(CH_3)_2NH_2H$	201	84,98 %		—
Cl	35,5	15,02 „		15,13 %
	236,5	100,00		

Salpetersaures Bromxylidin.

$C_6H_2Br(CH_3)_2NH_2 . HNO_3.$

Durch Lösen des Bromxylidins in verdünnter Salpetersäure erhalten.

Beim langsamen Erkalten scheiden sich schöne, weisse, etwa ½ Zoll lange Nadeln ab, welche sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen.

Stickstoffbestimmung.

0,2074 Grm. Substanz gaben bei 13° C. und 746 MM. Barometerhöhe 19,5 CC. N = 0,0226886 Grm. N, entsprechend 10,94 Proc.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_2Br(CH_3)_2H_3O_3$	235	89,35 Proc.	—
N_2	28	10,65 „	10,94 Proc.
	263	100,00	

Bromnitroacetxylidin.

$C_6 H Br NO_2 (CH_3)_2 NH CH_3 CO.$

Das Bromnitroacetxylidin wurde durch Eintragen von Bromacetxylidin in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure erhalten.

Das Gemisch wurde noch über Nacht stehen gelassen und dann mit sehr viel Wasser verdünnt. Es entstand ein weisser flockiger Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und getrocknet wurde. Nach dem Trocknen zeichnete sich diese Verbindung dadurch aus, dass beim geringsten Berühren mit einem Hornspatel eine Art electrische Abstossung stattfand. Durch Auflösen in Alkohol und wieder Fällen mit Wasser wurde die Verbindung rein dargestellt. Sie ist in kaltem Wasser schwer, leichter in warmem Wasser, in Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich und schmilzt bei 177—178° C.

Aus Alkohol krystallisirt, wurden keine sehr schöne, aus Chloroform aber bei langsamem Verdunsten prachtvoll ausgebildete prismatische Krystalle erhalten.

Brombestimmung.

0,1417 Grm. Substanz gaben 0,0922 Grm. AgBr = 0,0392 Grm. Brom, entsprechend 27,67 Proc.

Stickstoffbestimmung.

0,1417 Grm. Substanz gaben bei 11° C. und 746 MM. Barometerhöhe 12,5 CC. N = 0,01460186 Grm. N, entsprechend 10,30 Proc.

	Berechnet			Gefunden
C^{10}	120	41,82	Proc.	—
H^{11}	11	3,83	„	—
N^2	28	9,76	„	10,30 Proc.
O^3	48	16,72	„	—
Br	80	27,87	„	27,67 „
	287	100,00		

Bromnitroxylidin.

$C_6 H Br NO_2 (CH_3)_2 NH_2$.

Durch längeres Kochen des Bromacetxylidins mit Kalilauge in einem mit aufrechtstehendem Kühler verbundenen Kolben wurde diese Verbindung erhalten.

Um die Acetylgruppe schneller zu entfernen, wurde das Bromnitroacetxylidin mit Wasser zu einem dünnen Brei verrieben und Stücke Aetzkalis hinzugefügt.

Unter Erwärmen löste sich die Verbindung vollständig. Die Reaction wurde noch durch Erhitzen beschleunigt. Die Flüssigkeit nahm erst eine gelbliche, später eine tief rothe Farbe an. Nach einiger Zeit schied sich ein Oel ab, welches jedoch nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Um die Basis rein zu erhalten, wurde mit Wasser stark verdünnt und der Destillation unterworfen. Mit den Wasserdämpfen gingen ölige Tropfen

über, welche bei dem Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrten. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, gut abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Aus dieser Lösung krystallisirt das Bromnitroxylidin in schönen, goldgelben Nadeln und schmilzt bei 80—81° C. In Wasser ist es nicht sehr leicht, in Alkohol dagegen sehr leicht löslich.

Brombestimmung.

0,2797 Grm. Substanz gaben 0,214 Grm. AgBr = 0,0916 Grm. Brom, entsprechend 32,19 Proc.

Stickstoffbestimmung.

0,1463 Grm. Substanz gaben bei 15° C. und 746 MM. Barometerhöhe 15 CC. N = 0,0136984 Grm. N, entsprechend 11,75 Proc.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	39,18 Proc.	—
H^9	9	3,65 „	—
O^2	32	13,10 „	—
N^2	28	11,42 „	11,75 Proc.
Br	80	32,65 „	32,55 „
	245	100,00	

Bromdiamidoacetxylol.

$C_6 H Br NH_2 (CH_3)_2 NH CH_3 CO.$

Diese Verbindung wurde auf die Weise dargestellt, dass man freiwerdenden Wasserstoff, aus Zinn und Salzsäure entwickelt, auf Bromnitroacetxylidin einwirken liess. Die Einwirkung geht ziemlich rasch vor sich, jedoch wurde das erste Mal nur eine sehr geringe Ausbeute erhalten, welches darauf beruhte, dass das Brom-

diamidoacetxylol in concentrirter Salzsäure schwer löslich ist und so ein grosser Theil beim Filtriren auf dem Filter zurückblieb. Es ist daher rathsam, die Flüssigkeit bis zum Kochen zu erhitzen und dann rasch abzufiltriren. Zur Entfernung des Zinns wurde ebenso wie früher verfahren, die Salzsäure möglichst verjagt, dann Schwefelwasserstoff eingeleitet, abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingedampft.

Um die freie Basis abzuscheiden, wurde mit Ammoniak versetzt. Es schied sich ein bräunlichflockiger Niederschlag ab, welcher nochmals in Salzsäure gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt wurde.

Die Basis ist sehr schwer sublimirbar und scheidet sich dabei in feinen Nadeln ab.

Da die Verbindung bei höherer Temperatur eine Zersetzung erleidet, so konnte der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden. Sie ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Die Gewissheit der Reinheit dieser Basis lieferten mir die Analysen folgender Salze.

Schwefelsaures Bromdiamidoacetxylol.

$C_6 H Br NH_2 (CH_3)_2 NH CH_3 CO . H_2 SO_4$.

Erhalten durch Lösen des Bromdiamidoacetxylols in verdünnter Schwefelsäure.

Aus ziemlich concentrirter Lösung wurden etwas röthlich gefärbte Nadeln erhalten, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich waren.

Dieses Salz war wieder sehr schwer verbrennbar, so dass ich mich mit der Schwefel- und Brombestimmung begnügte.

Schwefelbestimmung.

0,2019 Grm. Substanz gaben beim Fällen mit Chlorbarium 0,1340 Grm. $BaSO_4$ = 0,0184 Grm. Schwefel, entsprechend 9,11 Proc.

Brombestimmung.

0,2636 Grm. lufttrockner Substanz gaben 0,1413 Grm. AgBr = 0,0601 Grm. Brom, entsprechend 22,79 Proc.

	Berechnet		Gefunden
C^{10}	120	33,81 Proc.	—
H^{15}	15	4,23 „	—
O^5	80	22,53 „	—
N^2	28	7,88 „	—
Br	80	22,53 „	22,79 Proc.
S	32	9,02 „	9,11 „
	355	100,00	

Salzsaures Bromdiamidoacetxylol.

$C_6 H Br NH_2 (CH_3)_2 NH CH_3 CO . HCl.$

Durch Zersetzen des schwefelsauren Salzes mittelst Chlorbarium erhalten.

Es krystallisirt aus wässeriger Lösung in weissen, büschelweise gehäuften Nadeln, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind.

Chlorbestimmung.

0,1400 Grm. lufttrockner Substanz gaben 0,0703 Grm. AgCl = 0,0173 Grm. Chlor, entsprechend 12,35 Proc.

		Berechnet	Gefunden
$B_6HBrNH_2(CH_3)_2NHCH_3CO.H$	258	87,91 %	—
	Cl 35,5	12,09 „	12,35 %
	293,5	100,00	

Bromdiamidoxylol.

$C_6HBrNH_2(CH_3)_2NH_2$.

Nach W. Hollemann (Jahresbericht 1865, S. 431) giebt salzsaures Xylendiamin mit Bromwasser einen Niederschlag von Bromwasserstoff-Bromxylendiamin, der aus Weingeist in langen, hellgelben Nadeln anschiesst, sich aber schon beim Aufbewahren und noch leichter in wässeriger Lösung unter Freiwerden von Bromwasserstoff zersetzt. Die rothe ammoniakalische Lösung giebt mit verdünnter Schwefelsäure einen rothbraunen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol aus Monobromxylendiamin besteht.

Ich erhielt eine solche Verbindung nur in sehr geringer Menge dadurch, dass das Bromdiamidoacetxylol wie früher mit Kalihydrat erhitzt und dann die entacetylirte Basis mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde.

Die übergehende Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft.

Es schieden sich aus der sehr concentrirten Lauge kleine Blättchen ab, welche jedoch nicht zu einer Analyse hinreichten.

Aus der Mutterlauge konnte nicht mehr so viel Basis abgeschieden werden, um den Schmelzpunkt zu bestimmen.

Es muss daher die genauere Beschreibung späteren Untersuchungen überlassen bleiben.

Bei längerem Einwirken von H auf Bromnitroacetxylidin und Versetzen mit Kalihydrat ging mit den Wasserdämpfen eine laugenhaft riechende Basis über. Beim Versetzen dieser an Schwefelsäure gebundenen Basis mit Alkohol schied sich ein in Nadeln krystallisirendes Salz aus. Ob dieses ein schwefelsaures Diamidoxylol und zwar mit dem früheren isomer, müssen weitere Versuche aufklären.

Gebromte Xylidinverbindungen.

	Genz.
Bromacetxylidin. $C_6H_2Br(CH_3)_2NHCH_3CO$. Weisse seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 142—143° C.	**Monobromacetxylidin.** Weisse Nadeln.
Bromxylidin. $C_6H_2Br(CH_3)_2NH_2$. Aus alkoholischer Lösung mittelst Wasser gefällt. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzpunkt 96—97° C.	
Schwefelsaures Bromxylidin. $(C_6H_2Br(CH_3)_2NH_2)_2H_2SO_4$. Grosse Blättchen, in Wasser schwer löslich.	
Salzsaures Bromxylidin. $C_6H_2Br(CH_3)_2NH_2 . HCl$. Weisse, seideglänzende, büschelweise gehäufte Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht löslich.	
Salpetersaures Bromxylidin. $C_6H_2Br(CH_3)_2NH_2 . HNO_3$. Weisse, etwa ½ Zoll lange Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht löslich.	
Bromnitroacetxylidin. $C_6HBrNO_2(CH_3)_2NHCH_3CO$. Prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 177—178° C.	
Bromnitroxylidin. $C_6HBrNO_2(CH_3)_2NH_2$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 80—81° C.	
Bromdiamidoacetxylol. $C_6HBrNH_2(CH_3)_2NHCH_3CO$. Eine in Nadeln sublimirende Basis. In höherer Temperatur zersetzbar.	
Schwefels. Bromdiamidoacetxylol. $C_6HBrNH_2(CH_3)_2NHCH_3CO . H_2SO_4$. Röthlich gefärbte Nadeln.	
Salzsaures Bromdiamidoacetxylol. $C_6HBrNH_2(CH_3)_2NHCH_3CO . HCl$. Weisse, büschelweise gehäufte Nadeln.	
Bromdiamidoxylol. Nicht näher untersucht.	
Schwefelsaures Bromdiamidoxylol. Kleine Blättchen. Nicht genauer untersucht.	

Stickstoffbestimmung.

0,2074 Grm. Substanz gaben bei 13° C. und 746 MM. Barometerhöhe 19,5 CC. N = 0,0226886 Grm. N, entsprechend 10,94 Proc.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_2Br(CH_3)_2H_3O_3$	235	89,35 Proc.	—
N_2	28	10,65 „	10,94 Proc.
	263	100,00	

Bromnitroacetxylidin.

$C_6HBrNO_2(CH_3)_2NHCH_3CO.$

Das Bromnitroacetxylidin wurde durch Eintragen von Bromacetxylidin in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure erhalten.

Das Gemisch wurde noch über Nacht stehen gelassen und dann mit sehr viel Wasser verdünnt. Es entstand ein weisser flockiger Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und getrocknet wurde. Nach dem Trocknen zeichnete sich diese Verbindung dadurch aus, dass beim geringsten Berühren mit einem Hornspatel eine Art electrische Abstossung stattfand. Durch Auflösen in Alkohol und wieder Fällen mit Wasser wurde die Verbindung rein dargestellt. Sie ist in kaltem Wasser schwer, leichter in warmem Wasser, in Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich und schmilzt bei 177—178° C.

Aus Alkohol krystallisirt, wurden keine sehr schöne, aus Chloroform aber bei langsamem Verdunsten prachtvoll ausgebildete prismatische Krystalle erhalten.

Brombestimmung.

0,1417 Grm. Substanz gaben 0,0922 Grm. AgBr = 0,0392 Grm. Brom, entsprechend 27,67 Proc.

Stickstoffbestimmung.

0,1417 Grm. Substanz gaben bei 11° C. und 746 MM. Barometerhöhe 12,5 CC. N = 0,01460186 Grm. N, entsprechend 10,30 Proc.

	Berechnet			Gefunden
C^{10}	120	41,82	Proc.	—
H^{11}	11	3,83	„	—
N^2	28	9,76	„	10,30 Proc.
O^3	48	16,72	„	—
Br	80	27,87	„	27,67 „
	287	100,00		

Bromnitroxylidin.

$C_6 H Br NO_2 (CH_3)_2 NH_2$.

Durch längeres Kochen des Bromacetxylidins mit Kalilauge in einem mit aufrechtstehendem Kühler verbundenen Kolben wurde diese Verbindung erhalten.

Um die Acetylgruppe schneller zu entfernen, wurde das Bromnitroacetxylidin mit Wasser zu einem dünnen Brei verrieben und Stücke Aetzkalis hinzugefügt.

Unter Erwärmen löste sich die Verbindung vollständig. Die Reaction wurde noch durch Erhitzen beschleunigt. Die Flüssigkeit nahm erst eine gelbliche, später eine tief rothe Farbe an. Nach einiger Zeit schied sich ein Oel ab, welches jedoch nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Um die Basis rein zu erhalten, wurde mit Wasser stark verdünnt und der Destillation unterworfen. Mit den Wasserdämpfen gingen ölige Tropfen

über, welche bei dem Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrten. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, gut abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Aus dieser Lösung krystallisirt das Bromnitroxylidin in schönen, goldgelben Nadeln und schmilzt bei 80—81° C. In Wasser ist es nicht sehr leicht, in Alkohol dagegen sehr leicht löslich.

Brombestimmung.

0,2797 Grm. Substanz gaben 0,214 Grm. AgBr = 0,0916 Grm. Brom, entsprechend 32,19 Proc.

Stickstoffbestimmung.

0,1463 Grm. Substanz gaben bei 15° C. und 746 MM. Barometerhöhe 15 CC. N = 0,0136984 Grm. N, entsprechend 11,75 Proc.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	39,18 Proc.	—
H^9	9	3,65 „	—
O^2	32	13,10 „	—
N^2	28	11,42 „	11,75 Proc.
Br	80	32,65 „	32,55 „
	245	100,00	

Bromdiamidoacetxylol.

$C_6 H Br NH_2 (CH_3)_2 NH CH_3 CO.$

Diese Verbindung wurde auf die Weise dargestellt, dass man freiwerdenden Wasserstoff, aus Zinn und Salzsäure entwickelt, auf Bromnitroacetxylidin einwirken liess. Die Einwirkung geht ziemlich rasch vor sich, jedoch wurde das erste Mal nur eine sehr geringe Ausbeute erhalten, welches darauf beruhte, dass das Brom-

diamidoacetxylol in concentrirter Salzsäure schwer löslich ist und so ein grosser Theil beim Filtriren auf dem Filter zurückblieb. Es ist daher rathsam, die Flüssigkeit bis zum Kochen zu erhitzen und dann rasch abzufiltriren. Zur Entfernung des Zinns wurde ebenso wie früher verfahren, die Salzsäure möglichst verjagt, dann Schwefelwasserstoff eingeleitet, abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingedampft.

Um die freie Basis abzuscheiden, wurde mit Ammoniak versetzt. Es schied sich ein bräunlichflockiger Niederschlag ab, welcher nochmals in Salzsäure gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt wurde.

Die Basis ist sehr schwer sublimirbar und scheidet sich dabei in feinen Nadeln ab.

Da die Verbindung bei höherer Temperatur eine Zersetzung erleidet, so konnte der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden. Sie ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Die Gewissheit der Reinheit dieser Basis lieferten mir die Analysen folgender Salze.

Schwefelsaures Bromdiamidoacetxylol.

$C_6 H Br NH_2 (CH_3)_2 NH CH_3 CO . H_2 SO_4$.

Erhalten durch Lösen des Bromdiamidoacetxylols in verdünnter Schwefelsäure.

Aus ziemlich concentrirter Lösung wurden etwas röthlich gefärbte Nadeln erhalten, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich waren.

Dieses Salz war wieder sehr schwer verbrennbar, so dass ich mich mit der Schwefel- und Brombestimmung begnügte.

Schwefelbestimmung.

0,2019 Grm. Substanz gaben beim Fällen mit Chlorbarium 0,1340 Grm. $BaSO_4$ = 0,0184 Grm. Schwefel, entsprechend 9,11 Proc.

Brombestimmung.

0,2636 Grm. lufttrockner Substanz gaben 0,1413 Grm. AgBr = 0,0601 Grm. Brom, entsprechend 22,79 Proc.

	Berechnet		Gefunden
C^{10}	120	33,81 Proc.	—
H^{15}	15	4,23 „	—
O^5	80	22,53 „	—
N^2	28	7,88 „	—
Br	80	22,53 „	22,79 Proc.
S	32	9,02 „	9,11 „
	355	100,00	

Salzsaures Bromdiamidoacetxylol.

$C_6 H Br NH_2 (CH_3)_2 NH CH_3 CO . HCl.$

Durch Zersetzen des schwefelsauren Salzes mittelst Chlorbarium erhalten.

Es krystallisirt aus wässeriger Lösung in weissen, büschelweise gehäuften Nadeln, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind.

Chlorbestimmung.

0,1400 Grm. lufttrockner Substanz gaben 0,0703 Grm. AgCl = 0,0173 Grm. Chlor, entsprechend 12,35 Proc.

		Berechnet	Gefunden
$B_6HBrNH_2(CH_3)_2NHCH_3CO.H$	258	87,91 %	—
Cl	35,5	12,09 „	12,35 %
	293,5	100,00	

Bromdiamidoxylol.

$C_6HBrNH_2(CH_3)_2NH_2$.

Nach W. Hollemann (Jahresbericht 1865, S. 431) giebt salzsaures Xylendiamin mit Bromwasser einen Niederschlag von Bromwasserstoff-Bromxylendiamin, der aus Weingeist in langen, hellgelben Nadeln anschiesst, sich aber schon beim Aufbewahren und noch leichter in wässeriger Lösung unter Freiwerden von Bromwasserstoff zersetzt. Die rothe ammoniakalische Lösung giebt mit verdünnter Schwefelsäure einen rothbraunen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol aus Monobromxylendiamin besteht.

Ich erhielt eine solche Verbindung nur in sehr geringer Menge dadurch, dass das Bromdiamidoacetxylol wie früher mit Kalihydrat erhitzt und dann die entacetylirte Basis mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde.

Die übergehende Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft.

Es schieden sich aus der sehr concentrirten Lauge kleine Blättchen ab, welche jedoch nicht zu einer Analyse hinreichten.

Aus der Mutterlauge konnte nicht mehr so viel Basis abgeschieden werden, um den Schmelzpunkt zu bestimmen.

Es muss daher die genauere Beschreibung späteren Untersuchungen überlassen bleiben.

Bei längerem Einwirken von H auf Bromnitroacetxylidin und Versetzen mit Kalihydrat ging mit den Wasserdämpfen eine laugenhaft riechende Basis über. Beim Versetzen dieser an Schwefelsäure gebundenen Basis mit Alkohol schied sich ein in Nadeln krystallisirendes Salz aus. Ob dieses ein schwefelsaures Diamidoxylol und zwar mit dem früheren isomer, müssen weitere Versuche aufklären.

Gebromte Xylidinverbindungen.

	Genz.
Bromacetxylidin. $C_6H_2Br(CH_3)_2NHCH_3CO$. Weisse seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 142—143° C.	**Monobromacetxylidin.** Weisse Nadeln.
Bromxylidin. $C_6H_2Br(CH_3)_2NH_2$. Aus alkoholischer Lösung mittelst Wasser gefällt. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzpunkt 96—97° C.	
Schwefelsaures Bromxylidin. $(C_6H_2Br(CH_3)_2NH_2)_2H_2SO_4$. Grosse Blättchen, in Wasser schwer löslich.	
Salzsaures Bromxylidin. $C_6H_2Br(CH_3)_2NH_2 . HCl$. Weisse, seideglänzende, büschelweise gehäufte Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht löslich.	
Salpetersaures Bromxylidin. $C_6H_2Br(CH_3)_2NH_2 . HNO_3$. Weisse, etwa ½ Zoll lange Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht löslich.	
Bromnitroacetxylidin. $C_6HBrNO_2(CH_3)_2NHCH_3CO$. Prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 177—178° C.	
Bromnitroxylidin. $C_6HBrNO_2(CH_3)_2NH_2$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 80—81° C.	
Bromdiamidoacetxylol. $C_6HBrNH_2(CH_3)_2NHCH_3CO$. Eine in Nadeln sublimirende Basis. In höherer Temperatur zersetzbar.	
Schwefels. Bromdiamidoacetxylol. $C_6HBrNH_2(CH_3)_2NHCH_3CO . H_2SO_4$. Röthlich gefärbte Nadeln.	
Salzsaures Bromdiamidoacetxylol. $C_6HBrNH_2(CH_3)_2NHCH_3CO . HCl$. Weisse, büschelweise gehäufte Nadeln.	
Bromdiamidoxylol. Nicht näher untersucht.	
Schwefelsaures Bromdiamidoxylol. Kleine Blättchen. Nicht genauer untersucht.	